



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-248672

出 願 人

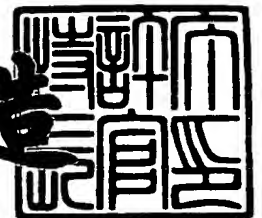
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3064031



【書類名】 特許願

【整理番号】 0000344901

【提出日】 平成12年 8月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会
社内

 【氏名】 厚美 吉則

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会
社内

 【氏名】 山本 昌弘

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会
社内

 【氏名】 太田 康雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000002185

 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

 【代表者】 出井 伸之

【代理人】

 【識別番号】 100067736

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086335

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 $A_x M_y P O_4$ (式中 A はアルカリ金属であり、M は遷移元素であり、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ である。) で表される化合物を含有する正極と、

リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極と、

非水電解液とを備えること

を特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 上記 M は Co や Ni、Fe、Mn、Cu、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Ba のうち少なくとも 1 種であること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 上記一般式 $A_x M_y P O_4$ で表される化合物は、 $Li_x Fe_y P O_4$ であること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯型の電子機器の普及に伴い、充放電が 1 回だけ可能である一次電池に代わって、繰り返し充放電可能である二次電池の需要が高まっている。

【0003】

このような二次電池として、特に、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を負極活物質とし、 $LiCoO_2$ や、 $Li_x Ni_{1-y} Co_y O_2$ 、 $LiMn_2 O_4$ 等のリチウム複合酸化物等を正極材料として用いる非水電解液二次電池、いわゆるリチウム系二次電池が非常に注目されている。

【0004】

リチウム系二次電池は、従来用いられている鉛電池やニッケルカドミウム二次電池と比較して放電電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電が少なく、且つサイクル特性に優れるという長所を有している。

【0005】

このように優れた電池特性を備えるリチウム系二次電池は、携帯型の電子機器における駆動用電源や、長時間に亘る使用が要求される電子腕時計の電源等として、幅広い分野において使用されている。また、長期充放電サイクル特性を重視する電卓、カメラ、ラジオ等の小型電子機器の電源としても大いに期待されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、リチウム系二次電池は、各種電子機器において、長期に亘り保存され且つ必要に応じて電力を供給するメモリーバックアップ用の電源として使用される機会も増加している。このため、保存される環境条件に左右されず、長期間に亘りバックアップ可能な容量を有する電池が要求されている。

【0007】

本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、例えば高温環境下に長期間保存されたとしても、高容量を有する非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解液二次電池は、一般式 $A_xM_yPO_4$ (式中Aはアルカリ金属であり、Mは遷移金属であり、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ である。) で表される化合物を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極と、非水電解液とを備えることを特徴とする。

【0009】

以上のように構成された本発明に係る非水電解液二次電池は、正極活物質とし

て、一般式 $A_xM_yPO_4$ (式中Aはアルカリ金属であり、Mは遷移金属であり、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ である。) で表される化合物と、負極活物質として、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を焼結してなる炭素焼結体とを組み合わせ使用しているため、高温保存特性に優れ、高容量を有する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る非水電解液二次電池について詳細に説明する。

【0011】

本発明を適用した非水電解液二次電池は、一般式 $A_xM_yPO_4$ (式中Aはアルカリ金属、Mは遷移金属を示し、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ である。) で表される化合物を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極と、非水電解液とを備える。

【0012】

正極は、正極活物質と、例えばアルミニウムからなる正極集電体とを備える。

【0013】

正極活物質としては、一般式 $A_xM_yPO_4$ (式中Aはアルカリ金属であり、Mは遷移金属であり、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ である。) で表される化合物を使用する。一般式 $A_xM_yPO_4$ で表される化合物 (以下、単に $A_xM_yPO_4$ と称する。) において、Mは、CoやNi、Fe、Mn、Cu、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Baのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。

【0014】

また、 $A_xM_yPO_4$ としては、オリビン構造を有し、一般式 $Li_xM_yPO_4$ で表される化合物、例えば $LiFe_2PO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiCuPO_4$ 等を使用することが好ましく、特に、一般式 $Li_xFe_yPO_4$ で表される化合物を使用することが最も好ましい。

【0015】

正極活物質は、粒子径が $10 \mu m$ 以下である $A_xM_yPO_4$ を含有することが好ましい。粒子径が $10 \mu m$ 以下である $A_xM_yPO_4$ を含有することにより、充放電時において、リチウムイオンが $A_xM_yPO_4$ 粒子の結晶構造の中心部まで十分

に拡散することが可能となり、どのような温度環境下においても充放電反応が円滑に進行する。

【0016】

粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を越える $A_xM_yPO_4$ のみを含有する場合、リチウムイオンが $A_xM_yPO_4$ 粒子の結晶構造の中心部まで拡散できず、 $A_xM_yPO_4$ の粒子表面と内部とでリチウムイオンの濃度差が生じて電位差が起こるため、 $A_xM_yPO_4$ 粒子内で結晶構造の歪みが発生することがある。このような状態で充放電を繰り返すと、 $A_xM_yPO_4$ 粒子の結晶構造が崩壊する虞があり、電池容量が劣化する可能性がある。

【0017】

また、 $A_xM_yPO_4$ がオリビン構造を有する化合物である場合、正極活物質は、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である $A_xM_yPO_4$ を含有することが特に好ましい。粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である $A_xM_yPO_4$ を含有することにより、リチウムイオンの拡散が円滑になり、 $A_xM_yPO_4$ 粒子の結晶構造の崩壊が抑制されるので、電池容量の劣化が防止される。

【0018】

このように、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である粒子を含有する正極活物質を使用することにより、非水電解液二次電池は、大電流を用いた充放電反応に好適なものとなる。

【0019】

なお、正極には、公知の導電材や結着剤等を添加することが可能である。

【0020】

負極は、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する。この炭素焼結体は、炭素材料を焼結したものであり、結着剤を含有していない。炭素材料としては、例えば難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素又は黒鉛等が使用可能である。

【0021】

炭素材料を負極活物質として用いる場合、従来は、炭素材料の粉末と結着剤とを混練して負極合剤を調製し、これを所望の電極形状に形成するか、或いは集電

体に保持させることで負極が構成されている。しかし、このような負極では、結着剤を用いる分だけ負極活物質の充填密度が小さくなり、その結果、電池のエネルギー密度を十分に高めることができない。

【0022】

これに対して、炭素材料を所望の電極形状に圧縮成形し、不活性ガス中において、所定の温度で焼結させた炭素焼結体で負極を構成した場合、結着剤を用いていない分、負極活物質の充填密度が高められ、反応面積の大きな負極が得られる。

【0023】

したがって、炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極を用いることで、電池のエネルギー密度、充放電効率が向上することになる。

【0024】

なお、この負極は、炭素焼結体からなる焼結電極としてもよく、集電体材料と炭素材料とを合わせて成形、焼結し、炭素焼結体と集電体とを一体とする構造であってもよい。

【0025】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒に溶解して調製される。

【0026】

非水溶媒としては、この種の非水電解質二次電池においてこれまで使用されている非水溶媒であれば何れも使用可能であり、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が使用可能である。なお、これらの非水溶媒は、1種類を単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

【0027】

電解質塩としては、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiB (

$\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が使用可能である。これらの電解質塩は、1種類を単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いることも可能である。

【0028】

以上のように構成される非水電解液二次電池は、一般式 $\text{A}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ (式中Aはアルカリ金属であり、Mは遷移元素であり、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ である。) で表される化合物を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極と、非水電解液とを備えるので、高温保存特性に優れ、高容量を有する。

【0029】

なお、本発明が適用される電池の形状は、いわゆるコイン型、ボタン型のものばかりでなく、積層電極を用いる角型、カード型等の何れも適用可能である。

【0030】

【実施例】

以下、本発明について、具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。

【0031】

実施例1

まず、正極活物質を合成するために、リン酸第1鉄8水和物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) と、リン酸水素アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) と、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比で2:2:3として混合した。次に、この混合物を、温度が800度である窒素雰囲気下において、焼成時間を20時間として焼成することで、 LiFe_2PO_4 を合成した。

【0032】

このようにして得られた LiFe_2PO_4 と、導電材としてカーボンブラックと、結着剤としてフッ素樹脂粉末とを、重量比で80:15:5として混合した正極混合物を、乳鉢を用いて十分に混合した。

【0033】

そして、混合後の正極混合物500mgを充填して予備成型体を作製した後に、この予備成型体上に正極集電体として使用するアルミニウム製ネットを乗せて

加圧成型した。これにより、外径15.5mm、高さ0.7mmのペレット状の正極を得た。

【0034】

負極を以下に示すようにして作製した。

【0035】

転生温度の異なる2種のメソフェーズカーボン、即ち温度600℃として仮焼成したメソフェーズカーボンと未焼成であるメソフェーズカーボンとを混合した後に造粒し、ペレット状に成型した後に不活性ガス、真空中にて処理することにより、外径15.6mm、高さ0.8mm、質量180mgの炭素焼結体からなるペレット状の負極を得た。

【0036】

次いで、電解液を以下に示すようにして調製した。

【0037】

非水溶媒としてプロピレンカーボネートと炭酸メチルエチルとの等量混合溶媒を使用し、この等量混合溶媒に電解質塩として LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解することにより、電解液を調製した。

【0038】

上述のようにして作製した正極、負極及び電解液を用いて、図1に示すコイン型の非水電解液二次電池を以下に示すようにして作製した。

【0039】

まず、負極1をステンレスからなる負極缶2に収容し、負極1上に、厚みが50 μm であり微多孔性ポリプロレン製のセパレータ3を配した後に、負極缶2に電解液を注入した。次に、セパレータ3上に正極4を配して電解液を注入した後に、アルミニウム、ステンレス及びニッケルからなる3層構造を備える正極缶5を、ポリプロピレン製の封口ガスケット6を介して負極缶2とかしめて固定することにより、外径20mm、高さ2.5mmのコイン型の非水電解液二次電池を得た。

【0040】

比較例1

まず、正極を以下に示すようにして作製した。

【0041】

正極活物質を合成するために、酸化コバルトと炭酸リチウム (Li_2CO_3) とを、モル比で 1 : 0.5 として混合した後に、温度が 900℃ である空気中において、焼成時間を 5 時間として焼成することにより、リチウム含有複合酸化物である LiCoO_2 を合成した。次に、正極活物質として LiCoO_2 と、導電剤としてグラファイトと、結着剤としてポリテトラフルオロエチレンとを、重量比で 91 : 6 : 3 として混合した正極混合物を十分に混合した。

【0042】

そして、 LiCoO_2 を含有する正極混合物 500 mg を充填して予備成型体を作製した後に、予備成型体上に正極集電体として使用するアルミニウム製ネットを乗せて加圧成型した。これにより、外径 15.5 mm、高さ 0.7 mm のペレット状の正極を得た。

【0043】

次に、負極を以下に示すようにして作製した。

【0044】

温度が 1000℃ である窒素中において、炭素材料としてメソフェーズカーボンを焼成したものと結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを、重量比で 90 : 10 として混合した。次に、この混合物に対して 50 重量% の N-メチルピロリドンを追加した後、温度を 120℃ としたオーブン中において乾燥させた。そして、乾燥後の混合物を、さらに粉碎することで負極材料を得た。そして、この負極材料をペレット状に成型することで、外径 15.6 mm、高さ 0.8 mm、質量 180 mg の負極を得た。

【0045】

上述のようにして作製した正極及び負極を用いること以外は実施例 1 と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。

【0046】

比較例 2

比較例 1 で作製した正極を用いること以外は実施例 1 と同様にして、非水電解

液二次電池を作製した。

【0047】

比較例 3

比較例 1 で作製した負極を用いること以外は実施例 1 と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。

【0048】

上述のようにして作製した実施例 1 及び比較例 1 ～比較例 3 に対して、高温保存特性を評価するために、まず、充電電流を 5.0 mA とし、終止電圧を 4.0 V とし、24 時間の定電流定電圧充電を行った後に、放電電流を 0.3 mA とし、終止電圧を 2.0 V とした定電流放電を行って初回放電容量を測定した。次に、この電池に対して定電流定電圧充電を再度行った後、温度が 60℃である高温環境下に一定期間放置した。そして、放置後の放電容量を測定し、初回放電容量に対する放置後の放電容量の割合を示す放電容量回復率を求めた。なお、放置期間は、20 日、40 日及び 80 日とし、各放置期間における電池の放電容量回復率を求めた。

【0049】

以上の測定結果を、図 2 に示す。なお、図 2 において、縦軸は放電容量回復率（単位：%）を示し、横軸は放置期間（単位：日）を示す。

【0050】

図 2 から、 LiFe_2PO_4 を含有する正極と、炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極とを備える実施例 1 は、高温環境下に長期間放置されても、90% を越える高い放電容量回復率を達成することがわかった。

【0051】

これに対して、リチウム複合酸化物である LiCoO_2 を含有する正極と、炭素材料の粉末と結着剤とを混練して調製した負極合剤からなる負極を備える比較例 1 は、高温環境下に長期間放置されると放電容量回復率の劣化が著しく、高温保存特性を有していないことがわかった。

【0052】

また、炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極を備えるが、リチウ

ム複合酸化物である LiCoO_2 を含有する正極を備える比較例2や、 LiFe_2PO_4 を含有する正極を備えるが、炭素材料の粉末を結着剤と混練して調製した負極合剤をからなる負極を備える比較例3は、比較例1と比較すると放電容量回復率は向上するが、長期間保存されると放電容量回復率は1割以上劣化することがわかった。

【0053】

従って、 LiFe_2PO_4 を含有する正極と、炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極とを組み合わせ使用することにより、高温保存特性がより向上することがわかった。

【0054】

また、上述のようにして作製した実施例1及び比較例2に対して、充電電流を5.0mAとし、終止電圧を3.5Vとして24時間の定電流定電圧充電を行った後に、種々の温度条件下において、放電電流を0.3mAとし、終止電圧を2.0Vとした定電流放電を行って放電容量を測定し、初回放電容量に対する放置後の放電容量の割合を示す放電容量回復率を求めた。

放電容量回復率を求めた。

【0055】

以上の測定結果を図3に示す。なお、図3において縦軸は放電容量回復率（単位：%）を示し、横軸は温度条件（単位：℃）を示す。

【0056】

図3から、 LiFe_2PO_4 を含有する正極と、炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極とを備える実施例1は、炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極を備えるが、リチウム複合酸化物である LiCoO_2 を含有する正極を備える比較例2に対して、低温環境下における放電容量回復率が向上していることがわかった。

【0057】

従って、 LiFe_2PO_4 を含有する正極を使用することにより、低温環境下における放電特性が良好なものとなることがわかった。

【0058】

さらにまた、上述のようにして作製した実施例 1 及び比較例 2 に対して、23℃環境下において、充電電流を 5.0 mA とし、終止電圧を 3.5 V として 24 時間の定電流定電圧充電を行った後に、放電電流を 2 mA とし、終止電圧を 2.0 V とした定電流放電を行って放電時間を測定した。

【0059】

以上の測定結果を図 4 に示す。なお、図 4 において縦軸は電圧（単位：V）を示し、横軸は放電時間（単位：h）を示す。

【0060】

図 4 から、実施例 1 の放電時間は 20 時間であるのに対し、比較例 2 の放電時間は 15 時間であることから、実施例 1 は、比較例 2 に比べて容量が 30% ほど向上していることがわかった。

【0061】

従って、 LiFe_2PO_4 を含有する正極と、炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極とを組み合わせる使用することにより、高容量を有する非水電解液二次電池が実現されることがわかった。

【0062】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る非水電解液二次電池は、一般式 $\text{A}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （式中 A はアルカリ金属であり、M は遷移金属であり、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ である。）で表される化合物を含有する正極と、リチウムをドーピング・脱ドーピングすることが可能な炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極とを備えることにより、高温保存特性に優れ、高容量を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明を適用した非水電解液二次電池の一例を示す断面図である。

【図 2】

非水電解液二次電池において、高温環境下に一定期間放置後の放電容量回復率を示す特性図である。

【図 3】

非水電解液二次電池において、種々の温度環境下での放電容量回復率を示す特性図である。

【図 4】

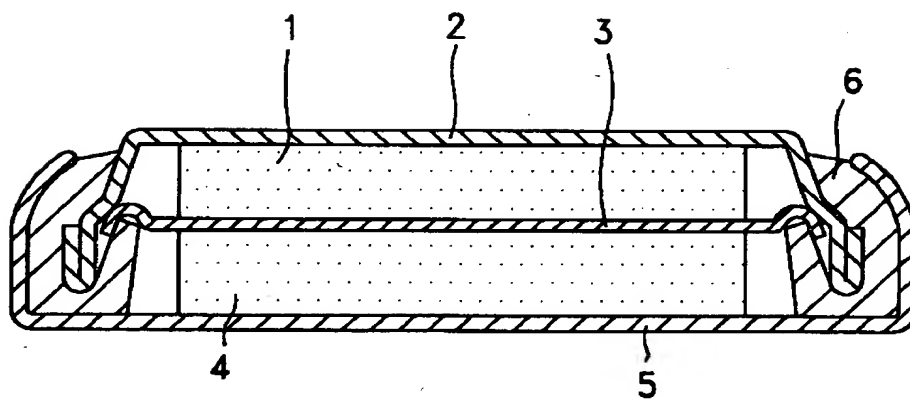
非水電解液二次電池において、終止電圧に達するまでの放電時間を示す特性図である。

【符号の説明】

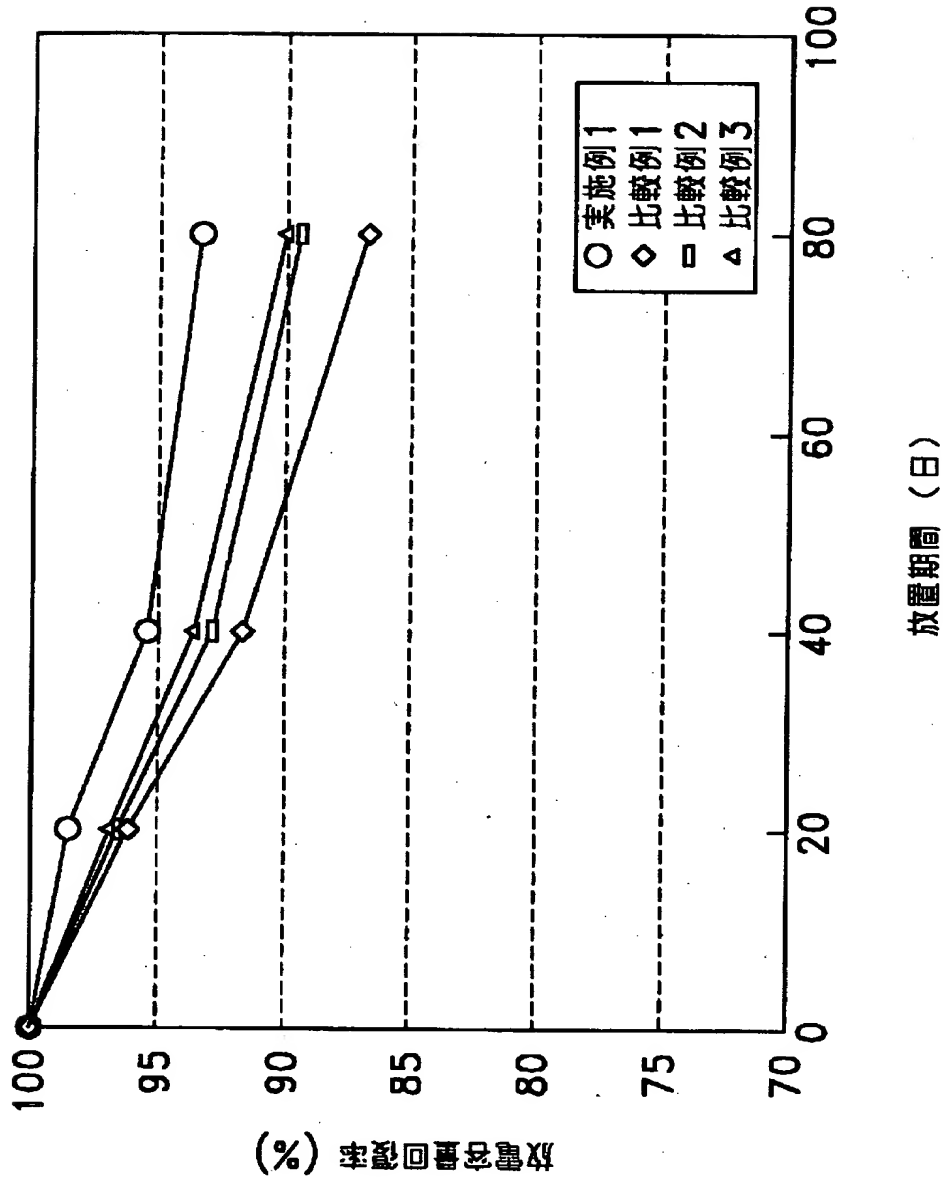
1 負極、4 正極

【書類名】 図面

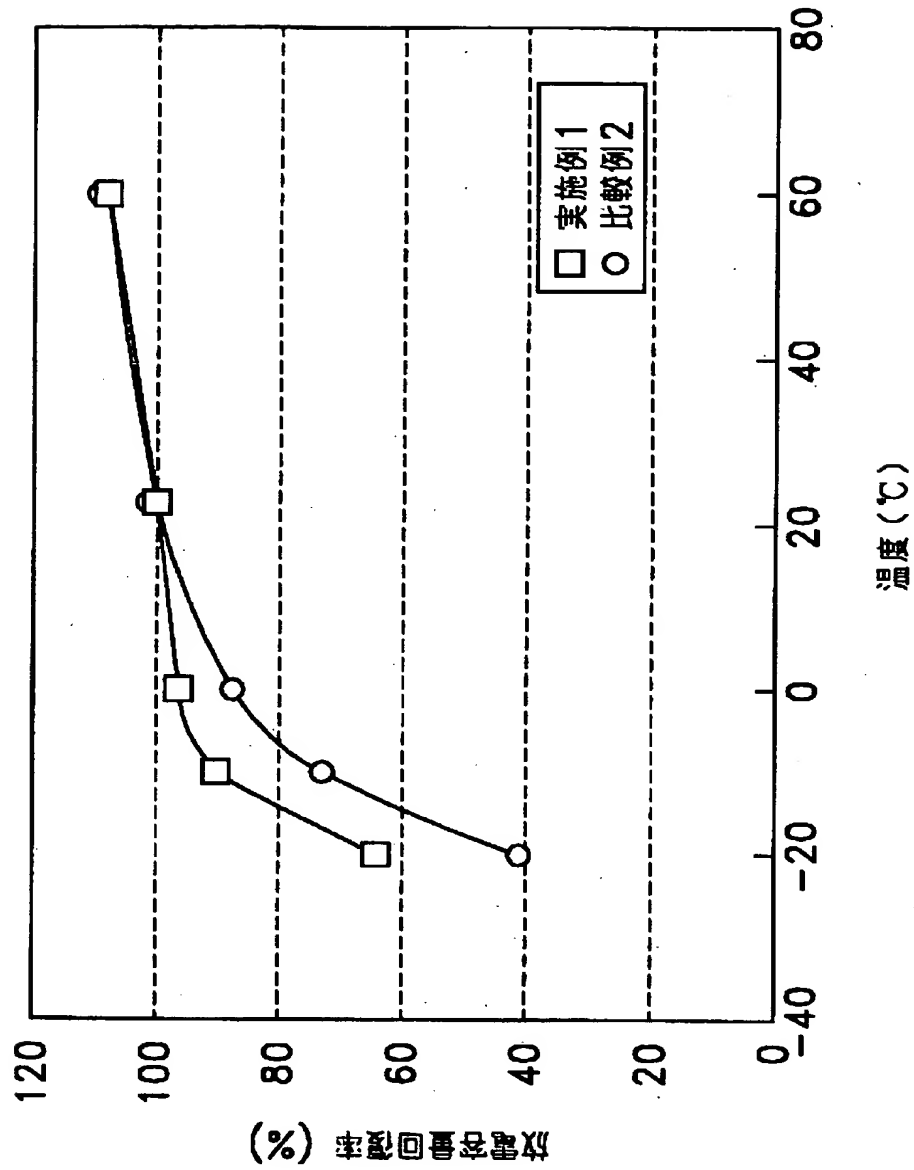
【図 1】



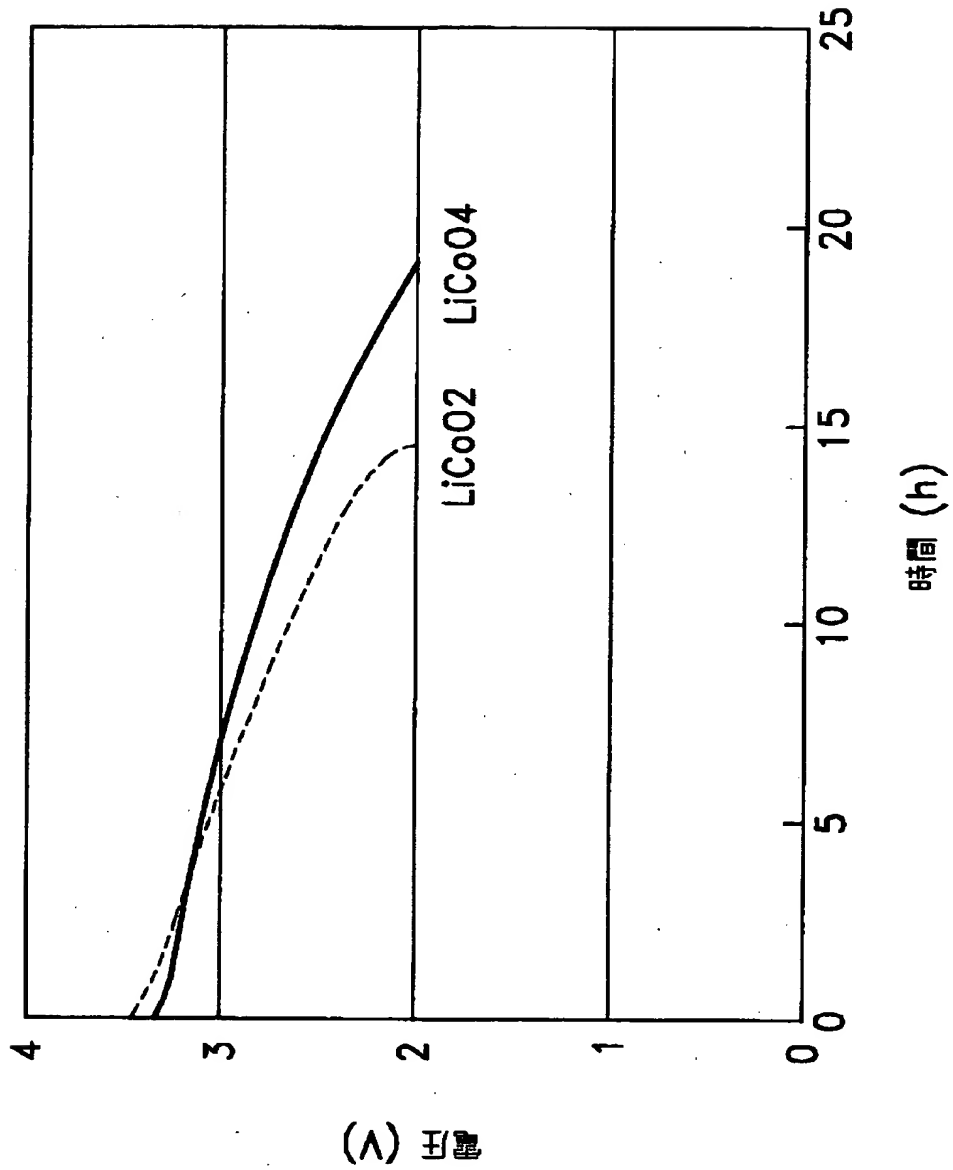
【図2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温保存特性に優れ、高容量を有する。

【解決手段】 一般式 $A_x M_y P O_4$ (式中 A はアルカリ金属であり、M は遷移金属であり、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ である。) で表される化合物を含有する正極 4 と、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を焼結してなる炭素焼結体を含有する負極 1 と、非水電解液とを備える。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社